

УДК 544.174.3+544.142.4

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ИЗОМЕРНЫХ БУТАНДИОЛОВ В ИНЕРТНЫХ И ПРОТОНАКЦЕПТОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Д.И. Абайдуллина, М.А. Варфоломеев, Б.Н. Соломонов

Аннотация

Проведено изучение методом ИК-спектроскопии сольватационных эффектов на внутри- и межмолекулярные водородные связи в 1,2-бутандиоле, 2,3-бутандиоле, 1,3-бутандиоле, 1,4-бутандиоле и их комплексах с протонакцепторами. Проанализированы по характеристикам полос валентных колебаний О–Н-групп сходства и различия образования внутримолекулярных водородных связей обозначенных выше диолов. Описано влияние среды на частоты свободных и самоассоциированных гидроксильных групп данных спиртов. Показано, что прочность и устойчивость внутримолекулярных водородных связей зависят как от размера цикла образующегося при реализации внутримолекулярного водородного связывания, так и от положения гидроксильных групп в молекулах бутандиолов. Обнаружено, что в среде протонакцепторных растворителей строение и состав водородосвязанных комплексов бутандиолов с основаниями зависят от протонакцепторной силы растворителя и от концентрации диола в растворе.

Ключевые слова: внутримолекулярная водородная связь, ИК-спектроскопия, бутандиолы, частота, интенсивность, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, протонакцепторность, кооперативный эффект.

Введение

Изучение алифатических систем, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей (ВВС) и к межмолекулярным взаимодействиям в конденсированной фазе, является сложной и, бесспорно, актуальной задачей [1–4]. Детальное описание механизмов межмолекулярных взаимодействий в подобных системах способствовало бы решению важных проблем в таких направлениях, как изучение механизмов самоассоциации карбогидратов, молекулярное распознавание и синтез новых веществ. Распознавание карбогидратов биологическими рецепторами происходит посредством образования множественных слабых взаимодействий, среди которых самые важные – водородная связь и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Однако изучение слабых множественных взаимодействий в сложных биологических объектах крайне затруднено по причине отсутствия методик их анализа и разделения на вклады. Следует отметить, что для простых систем, способных только к межмолекулярному водородному связыванию (МВС), этот вопрос является проработанным в значительной степени. Такая ситуация имеет объективные причины, поскольку отличительной особенностью систем с ВВС является трудность разделения различных вкладов взаимодействий (неспецифические взаимодействия с растворителем; специфические взаимодействия; собственно, образование ВВС и образование водородосвязанного комплекса с растворителем; вклад кооперативного эффекта).

ИК-спектроскопия, как метод изучения систем с внутри- и межмолекулярными водородными связями, является наиболее универсальным с точки зрения выделения вкладов различных типов взаимодействий. В то же время получение информативных результатов требует разработки соответствующих методик анализа таких систем, апробирования их на значительном количестве простых по строению объектов, сопоставления результатов, полученных для меж- и внутримолекулярно связанных систем.

В данной работе проведен подробный сравнительный анализ колебательных спектров изомерных бутандиолов: 2,3-бутандиола, 1,2-бутандиола, 1,3-бутандиола, 1,4-бутандиола. Определены основные характеристики полос поглощения валентных колебаний О–Н-групп диолов в ИК-спектрах (частота, интенсивность, полуширина). Для описания влияния сольватационных эффектов в данной работе был использован параметр неспецифических взаимодействий, предложенный в работе [5]. Согласно мнению авторов, неспецифическое влияние растворителя на частоты О–Н-валентных колебаний в ИК-спектрах описывается линейно с помощью параметра S_{VW} :

$$S_{VW} = \sqrt{\frac{\Delta H_p^{Y/S}}{V_X^Y}},$$

где $\Delta H_p^{Y/S}$ – энтальпия растворения линейного алкана в растворителе S; V_X^Y – характеристический объем молекулы линейного алкана, рассчитанный по Мак-Говену.

1. Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировались на Фурье-ИК-спектрометре Bruker “Vector-22” в спектральном диапазоне 400–4000 см^{–1}. Интерферограммы записывались с разрешением 1 см^{–1}, число сканов равнялось 128. Использовались кюветы из CaF₂ с толщинами поглощающего слоя 2.9, 1.0 и 0.28 мм. Толщина кювет подбиралась таким образом, чтобы в условиях раствора диола заданной концентрации оптическая плотность исследуемой полосы лежала в пределах 0.2÷1.0. Перекрывающиеся полосы раскладывали на одиночные составляющие, описываемые либо функцией Лоренца, либо суммой функций Лоренца и Гаусса, либо их произведением, с использованием программы Peak Fit 4.1.

Растворители, которые были использованы в ходе проведения работы, представляют собой, как правило, продаваемые реактивы квалификации «ч», «хч», «чда». Их осушка и очистка проводилась в соответствии со стандартными методиками [6].

2. Обсуждение результатов

Для бутандиолов, в отличие от одноатомных спиртов, характерно образование внутримолекулярных водородных связей в растворе при различных концентрациях, что отчетливо видно в ИК-спектрах по появлению второй полосы валентных колебаний внутримолекулярно закомплексованных О–Н-групп. В качестве дополнительного отличия внутримолекулярно от межмолекулярно водородосвязанных систем можно отметить отсутствие зависимости соотношения интенсивностей полос свободной и связанной О–Н-групп для диолов. Иными словами, с увеличением концентрации бутандиолов в инертных растворителях интенсивности полос поглощения валентных колебаний внутримолекулярно водородосвязанных О–Н-групп и свободных О–Н-групп увеличиваются пропорционально.

Табл. 1

Параметры линейных корреляций вида $\nu^{\text{РОН}} = a + b \cdot S_{VW}$ для частот валентных колебаний гидроксильных групп

Свободные О–Н-группы				
	a	b	R	S
1-бутанол	3649	−11.5	0.995	1.8
1,3-бутандиол	3641	−10.2	0.963	3.9
1,4-бутандиол	3648	−12.8	0.989	2.6
Водородосвязанные О–Н-группы				
1-бутанол	3534	−18.6	0.995	2.9
1,3-бутандиол	3567	−15.6	0.995	2.3
1,4-бутандиол	3506	−25.8	0.998	2.4

Экспериментальный сдвиг частот ($\Delta\nu_{\text{экс.}}$) можно представить как сумму вкладов от неспецифических ($\Delta\nu_{\text{ВВ}}$) и специфических взаимодействий ($\Delta\nu_{\text{спец. в.}}$):

$$\Delta\nu_{\text{экс.}} = \Delta\nu_{\text{спец. в.}} + \Delta\nu_{\text{ВВ}}.$$

Вклад неспецифических взаимодействий при этом как для межмолекулярно, так и для внутримолекулярно связанных систем описывается линейно с помощью параметра S_{VW} . В табл. 1 в качестве примера приведены параметры полученных линейных корреляций для 1-бутанола и 1,3- и 1,4-бутандиолов. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что чувствительность положения полос валентных колебаний свободных О–Н-групп к сольватационным эффектам практически одинакова, а для водородосвязанных О–Н-групп она тем сильнее, чем выше прочность образующейся водородной связи.

При растворении бутандиолов в протонодонорном растворителе (хлороформе) образуются кооперативные водородосвязанные комплексы (схема 1), значения частот валентных колебаний внутримолекулярно связанных гидроксильных групп при этом отклоняются от линейных зависимостей (табл. 1).

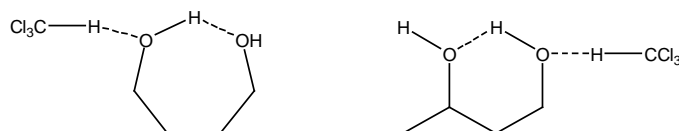


Схема 1. Кооперативные водородосвязанные комплексы молекул бутандиолов с молекулами хлороформа

Таким образом, представляется возможным оценить кооперативный эффект в изученных системах как графически (рис. 1), так и аналитически [7], рассчитав коэффициенты кооперативного усиления внутримолекулярных водородных связей под действием растворителя по формуле:

$$A_b = \Delta\nu_{\text{экс.}} / \Delta\nu^*,$$

где A_b – значение коэффициента кооперативности, $\Delta\nu_{\text{экс.}}$ – экспериментальное значение сдвига частот валентных колебаний гидроксильной группы, $\Delta\nu^*$ – рассчитанная по уравнению линейной зависимости (табл. 1) величина сдвига частоты.

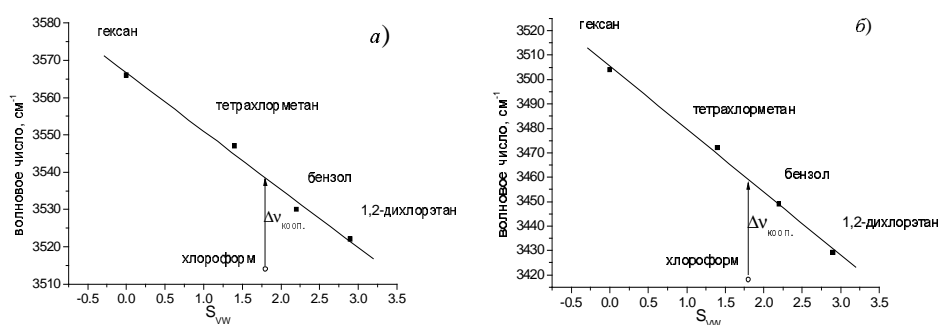


Рис. 1. Влияние кооперативного эффекта на значения частот валентных колебаний О-Н-групп 1,3-бутандиола (а) и 1,4-бутандиола (б) в среде хлороформа

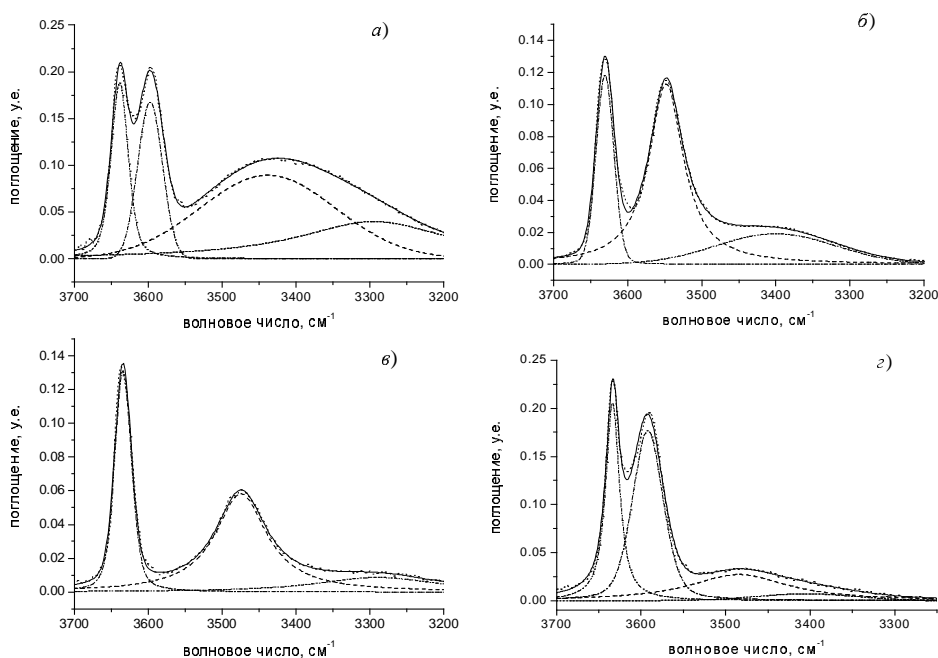


Рис. 2. Спектры изомерных бутандиолов в тетрагидрометане: а) 1,2-бутандиол; б) 1,3-бутандиол; в) 1,4-бутандиол; г) 2,3-бутандиол

Полученные значения коэффициентов кооперативности в хлороформе для 1,3-бутандиола и 1,4-бутандиола равны 1.30 и 1.25 соответственно. Это говорит об упрочнении водородной связи на 30 и 25% по сравнению с простым внутримолекулярным ассоциатом.

В работе проведено изучение прочности и устойчивости ВВС. Анализ прочности ВВС по величине сдвигов частот в среде инертного растворителя гексана для ряда диолов проводился ранее в работе [2]. Авторы сделали вывод о том, что в ряду 1,2-, 1,3- и -1,4-диолов наибольшая прочность ВВС характерна для 1,4-диолов, что соответствует образованию максимального размера цикла (7 атомов). Такой результат был подтвержден и в ходе нашего исследования бутандиолов в тетрагидрометане (рис. 2), это вполне согласуется с теорией о том, что наиболее выгодная конфигурация для образования водородной связи ХН...В – линейная.

Табл. 2

Характеристики полос поглощения валентных колебаний
О–Н-групп изомерных бутандиолов

Бутандиол	2,3-	1,2-	1,3-	1,4-
$\nu_{\text{своб.}}^{\text{O-H}}$	3634	3639	3631	3634
$\nu_{\text{ВВС}}^{\text{O-H}}$	3592	3598	3548	3475
$W_{1/2}^{\text{O-H}_{\text{своб.}}}$	20	28	28	27
$W_{1/2}^{\text{O-H}_{\text{ВВС}}}$	42	40	54	85
$I_{\text{ВВС}}^{\text{O-H}} / I_{\text{своб.}}^{\text{O-H}}$	0.798	0.967	0.852	0.454

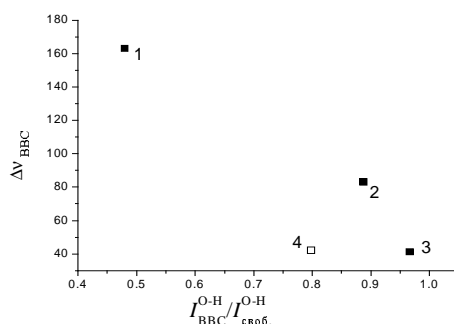


Рис. 3. Сопоставление сдвигов частот валентных колебаний с соотношением интенсивностей внутримолекулярно связанных и свободных О–Н-групп в 1,4-бутандиоле (1), 1,3-бутандиоле (2), 1,2-бутандиоле (3), 2,3-бутандиоле (4)

Однако при анализе остальных характеристик ИК-спектров нами зафиксировано, что устойчивость внутримолекулярно водородосвязанных систем не связана напрямую с их прочностью. Для доказательства такого положения следует обратиться к анализу соотношения интенсивностей свободных и внутримолекулярно водородосвязанных гидроксильных групп (табл. 2). Здесь приведено сопоставление интенсивностей полос внутримолекулярно связанных ($I_{\text{ВВС}}^{\text{O-H}}$) и свободных ($I_{\text{своб.}}^{\text{O-H}}$) О–Н-групп $I_{\text{ВВС}}^{\text{O-H}} / I_{\text{своб.}}^{\text{O-H}}$ для 2,3-; -1,2-; 1,3- и 1,4-бутандиолов в тетрахлорметане. Можно увидеть, что это соотношение имеет максимальное значение в случае 1,2-бутандиола, то есть более устойчивы ВВС в системе с меньшим размером цикла (5 атомов). Из этого ряда, однако, заметно выпадает значение соотношения интенсивностей, полученное для 2,3-бутандиола. Судя по полученным величинам, образующиеся в такой системе ВВС менее устойчивы по сравнению даже с раствором 1,3-бутандиола, не смотря на то, что прочность ВВС 1,3-бутандиола, оцененная по значению частоты колебания соответствующей группы (табл. 2), значительно превышает прочность ВВС в 2,3-бутандиоле.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что зависимость между прочностью и устойчивостью ВВС для циклов разного размера – сложная. Нами показано, что обратно пропорциональная зависимость между устойчивостью и прочностью водородных связей наблюдается только для изомеров, в которых положение одной из гидроксильных групп постоянно (рис. 3).

Авторами работы [2] было отмечено, что значения частот валентных колебаний свободных О–Н-групп серии диолов в среде инертного растворителя совпадают в пределах ошибки измерения, явное отличие наблюдалось только для 1,2-изомеров.

Полученные нами значения подтвердили этот вывод для 1,2-бутандиола, следует, однако, отметить, что аналогичного отклонения значения частоты валентных колебаний для 2,3-бутандиола мы не наблюдали, что вероятно, объясняется частичной компенсацией отрицательного индуктивного эффекта на гидроксильной группе за счет смежного $-\text{CH}_3$ -заместителя. Продолжая обсуждение характеристик полос колебаний свободных О–Н-групп того же ряда диолов в тетрахлорметане, можно также отметить, что 2,3-бутандиол имеет наименьшую полуширину полосы О–Н-колебаний ($W_{1/2}^{O-H_{\text{своб.}}}$) в отличие от других изомеров бутандиолов.

Более сложная картина наблюдается при исследовании растворов бутандиолов в протоноакцепторных растворителях. Это связано с возможностью образования водородосвязанных комплексов диолов с протоноакцепторами различного строения и состава (схема 2).

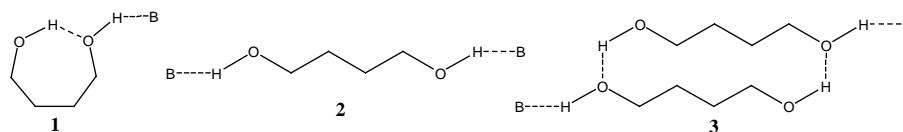


Схема 2. Структуры различных комплексов 1,4-бутандиола с протоноакцепторами в среде основания

Для разных протоноакцепторов наблюдается различное количество внутримолекулярно водородосвязанных молекул диолов в растворе в зависимости от концентрации (рис. 4 и 5). Методом ИК-спектроскопии были изучены растворы 1,3-бутандиола и 1,4-бутандиола в относительно слабых протоноакцепторных растворителях – ацетонитриле и тетрагидрофуране – и в сильном протоноакцепторе пиридине. Для двух диолов наблюдается схожая картина, проиллюстрированная на примере спектров 1,3-бутандиола в основаниях (рис. 4 и 5). В слабых протоноакцепторах с увеличением концентрации диола в растворе не происходит сколько-нибудь заметного изменения соотношения интенсивностей внутри- и межмолекулярно связанных гидроксильных групп в растворе.

Таким образом, можно утверждать, что не происходит изменения структуры водородосвязанных комплексов. Однако в пиридине с увеличением концентрации спирта мы наблюдаем заметное изменение контура полосы валентных колебаний гидроксильных групп, при этом значительно уменьшается доля внутримолекулярно связанных групп, что говорит об изменении структуры водородосвязанных комплексов. При низкой концентрации диолов в протоноакцепторе возможно образование комплексов, соответствующих структурам **1** и **2** (схема 2), при этом структура **1**, являясь кооперативной, обладает дополнительной устойчивостью. При увеличении концентрации диола возможно образование комплексов, соответствующих структуре **3**, что связано с появлением возможности самоассоциации молекул спирта в димеры. Выгодность образования комплексов структуры **3** определяется образованием двух кооперативных межмолекулярных водородных связей. Однако в слабых основаниях не образуются структуры **3**, следовательно, решающее влияние на процесс комплексообразования оказывает растворитель.

Таким образом, была показана обратно пропорциональная зависимость между устойчивостью и прочностью ВВС для ряда изученных диолов. Оценен кооперативный эффект на ВВС в хлороформе и продемонстрировано влияние природы растворителя на структуру образующихся кооперативных комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00751), BRHE (проект № Y5-C-07-12) и гранта Президента РФ (№ МК-1462.2008.3).

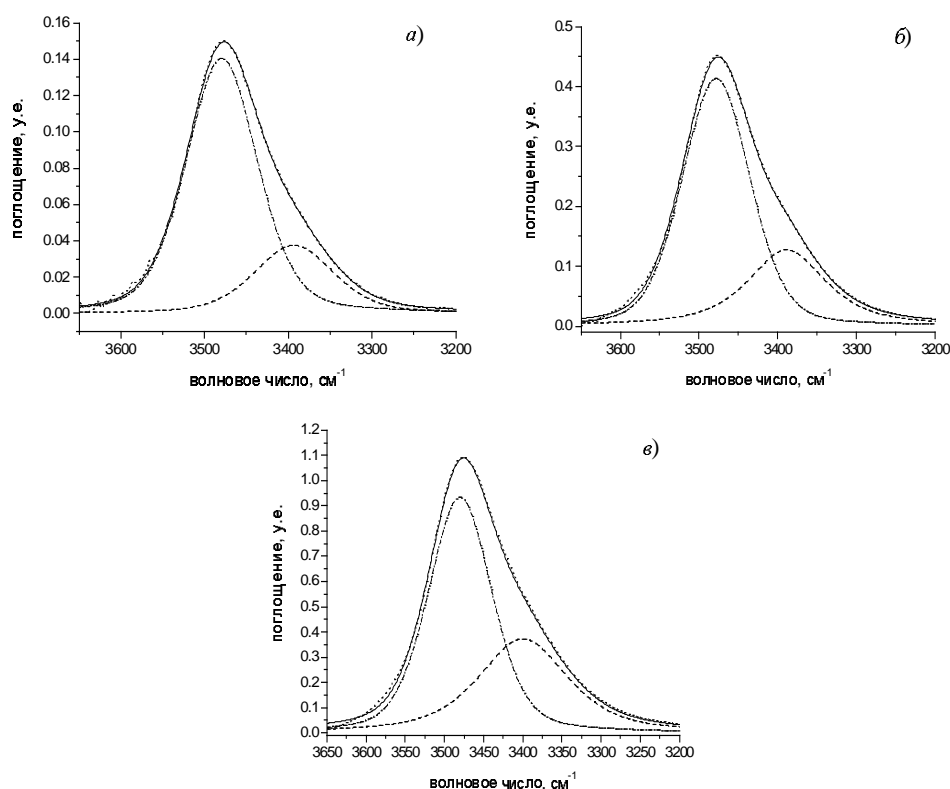


Рис. 4. Разложение на компоненты спектров 1,3-бутандиола в тетрагидрофуране (объемные доли диола в растворе: а) 0.2%; б) 0.6%; в) 1.4%)

Summary

D.I. Abaidullina, M.A. Varfolomeev, B.N. Solomonov. Analysis of IR Vibrational Spectra of Isomeric Butanediols in Inert and Proton Acceptor Solvents.

Investigation of the aliphatic systems able to form intramolecular hydrogen bonds and intermolecular interactions in condensed media is a complex and actual question. The description of intermolecular interaction mechanisms could contribute to the solution of important problems, such as carbohydrate self-association mechanism investigation, molecular recognition and new substance synthesis. The carbohydrate identification with bio receptors occurs by lots of weak interaction (among them are H-bond and van der Waals interactions) formation. However, there are no methods allowing to analyze them separately.

IR-spectroscopy is one of the most universal methods for investigation of different types of non-covalent interactions. However, in order to obtain correct results, proper analysis methods should be developed and tested on simple objects.

The investigation of solvent effects on intra- and intermolecular hydrogen bonds in 1,2-, 2,3-, 1,3-, 1,4-butanediols and its complexes with proton acceptors was carried out in this work. Analogies and differences of intramolecular H-bond formation of studied diols by IR OH-stretching vibrations characteristics were analyzed. The solvent effect on IR frequencies of free and self-associated O–H-groups of studied alcohols was described.

It was shown that intramolecular H-bonds strength and stability depend on the size of cycle formed by intermolecular H-bonding and the OH-groups in butanediol molecule location. Linear dependency between cycle size and strength of intramolecular hydrogen bond in 1,2-, 1,3- and 1,4-butanediol was observed, except data for 2,3-butanediol. Stability of these hydrogen

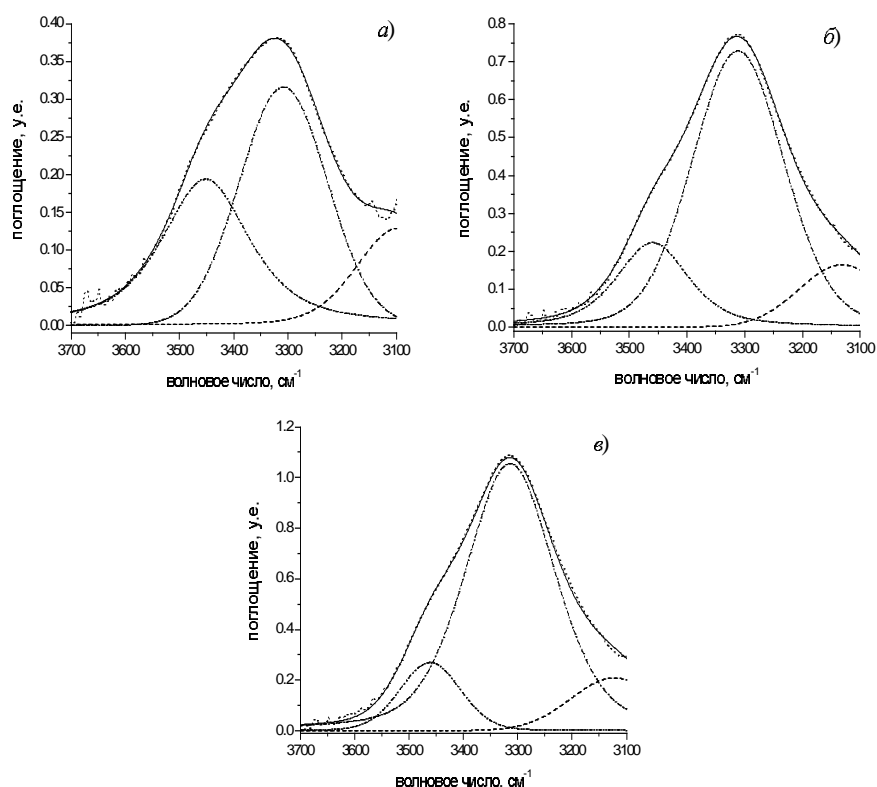


Рис. 5. Разложение на компоненты спектров 1,3-бутандиола в пиридине (объемные доли диола в растворе: а) 0.4%; б) 1.0%; в) 1.4%)

bonds in opposite side is changed. This fact was confirmed by relation of intensities of H-bonded and free O–H-groups. Analysis of solvent effects on frequencies of O–H-groups H-bonded with proton acceptors was carried out. It was shown that values of frequencies of intramolecularly H-bonded butanediols in aprotic solvents were described by solvent parameter S_{VW} responsible for van der Waals interactions. In proton donor solvent, like chloroform, intramolecular hydrogen bonds are strengthened (about 30%) due to cooperative effects. It was found that structure and composition of butanediols H-bonded complexes depend on solvent proton acceptor affinity and the diol concentration. For strong proton acceptors, quantity of intramolecularly H-bonded O–H-groups decreases with increase of diol concentration. For weak bases the relation between these species is practically not influenced by diol concentration.

Key words: intramolecular hydrogen bond, IR-spectroscopy, butanediols, frequency, intensity, van der Waals interactions, proton acceptor ability, cooperative effects with diol concentration.

Литература

1. Steiner Th. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No 1. – P. 48.
2. Iwamoto R., Matsuda T., Kusanagi H. Contrast effect of hydrogen bonding on the acceptor and donor OH groups of intramolecularly hydrogen-bonded OH pairs in diols // *Spectrochim. Acta.* – 2005. – V. 62, No 1–3. – P. 97–104.
3. Luque F.J., Lopez J.M., Lopez M. de la Paz, Vicent C., Orozco M. Role of intramolecular

- hydrogen bonds in the intermolecular hydrogen bonding of Carbohydrates // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102. – P. 6690–6696.
4. *Lopes J.J., Rosado M.T.S., Reva I., Fausto R., Eusebio M.E., Redinha J.S.* Conformational Study of Monomeric 2,3-Butanediols by Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and DFT Calculations // J. Phys. Chem. – 2006. – V. 110, No 12. – P. 4169–4179.
 5. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E.* New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies. Communication 1. Assessment of van der Waals interactions // Spectrochim. Acta. Part A. – 2006. – V. 64. – P. 397–404.
 6. *Perrin D.D., Armarego L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. – Oxford: Pergamon Press, 1980. – 568 p.
 7. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E.* New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies. Communication 2. Assessment of cooperativity effects // Spectrochim. Acta. Part A. – 2006. – V. 64. – P. 405–411.

Поступила в редакцию
16.01.09

Абайдуллина Диляра Ильдаровна – аспирант кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *a.dilyara@inbox.ru*

Варфоломеев Михаил Алексеевич – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *mikhail.varfolomeev@ksu.ru*

Соломонов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Boris.Solomonov@ksu.ru*